

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 25 MAY 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 21 942.0

Anmeldetag: 15. Mai 2003

Anmelder/Inhaber: Wacker Polymer Systems GmbH & Co KG,
84489 Burghausen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen
Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten

IPC: C 08 F 216/06

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 3. März 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten (EVOH).
durch radikalische Polymerisation von Ethylen und einem oder mehreren Vinylestern, und gegebenenfalls weiteren damit copolymerisierbaren Monomeren, anschließende Verseifung der damit erhaltenen Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisate zu Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten und Ausfällung des Verseifungsproduktes.

15 Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate finden aufgrund ihres vorteilhaften Eigenschaftsprofils in vielerlei Anwendungen Verwendung. Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate zeichnen sich aus durch Chemikalienresistenz, gute Haftung auf verschiedensten Substraten, Transparenz, antistatische Eigenschaften, Sauerstoff-undurchlässige Filme, gute thermoplastische Verarbeitbarkeit, beispielsweise mittels Extrusion. Aufgrund dieser vorteilhaften Eigenschaften werden Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate als Folien und Filme bei Lebensmittelverpackungen, zur Herstellung chemikalienbeständiger Flaschen und Tanks sowie zum Schutz von Rohren und Pipelines eingesetzt.

25 Im Stand der Technik sind eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten bekannt, beispielsweise aus der JP-A 60-199004, JP-A 11-80263, EP-A 997250 und EP-A 1085028. Bei diesen Verfahren werden Ethylen und Vinylacetat in alkoholischer Lösung radikalisch polymerisiert.
30 Anschließend werden die Vinylacetat-Einheiten mit einer alkoholischen Lösung von Basen, beispielsweise methanolischer NaOH, zu Vinylalkohol verseift. Die Isolierung der Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate erfolgt mittels Extrusion der Mischpolymerisate in ein Koagulationsbad, üblicherweise Wasser oder ein

35

Wasser/Methanol-Gemisch. Die damit erhaltenen Stränge werden schließlich zu Pellets geschnitten. Nach Trocknung der Pellets können diese dann mittels Extrusion zu den gewünschten Formkörpern verarbeitet werden.

5

Mit diesen Verfahren werden generell sehr hochmolekulare Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate mit entsprechend hoher Schmelzviskosität erhalten, die aber mittels Extrusion problemlos verarbeitet werden können. Nachteilig ist allerdings, dass bei der Verseifung nur schlechte Ausbeuten erzielt werden, und die Pellets einen hohen Lösungsmittelgehalt aufweisen, der bei der Trocknung entfernt werden muss. Um pulverförmige Produkte zu erhalten, müssten die Pellets in einem zusätzlichen, aufwändigen Schritt gemahlen werden.

15

Aus der US-A 4100335, der US-A 4104453 und der US-A 4820803 ist bekannt, dass Ethylen-Vinylacetat-Mischpolymerisate in Wasser in Gegenwart von Emulgatoren oder Salzen im geschmolzenen Zustand dispergiert werden, anschließend verseift, danach unter die Erweichungstemperatur des Verseifungsprodukts abgekühlt werden und mittels Filtration als Pulver isoliert werden können. Nachteilig ist dabei die Eintragung von Hilfsmitteln, welche das pulverförmige Endprodukt stark verunreinigen. Die US-A 4719259 beschreibt ein Verfahren, bei dem das Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat mit Wasser in Form eines Teiges ausgefällt wird.

25

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit welchem Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate auf einfache Weise und mit hoher Reinheit in Pulverform zugänglich werden.

30

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten durch radikalische Polymerisation von Ethylen und einem oder mehreren

35

Vinylestern, und gegebenenfalls weiteren damit copolymerisierbaren Monomeren, anschließende Verseifung der damit erhaltenen Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisate zu Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten, dadurch gekennzeichnet, dass das Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat nach der Verseifung aus der alkoholischen Lösung mittels Abkühlung mit einem Temperatur-Gradienten, und gegebenenfalls Zugabe von Wasser, ausgefällt wird, wobei bei Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten, welche sich von niedermolekularen Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisaten mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w von 2000 bis 100000 g/mol ableiten, der Temperaturgradient $-0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ bis $-10^\circ\text{C}/\text{min}$ beträgt, und bei Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten, welche sich von hochmolekularen Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisaten mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w von > 100000 g/mol ableiten, der Temperaturgradient $-0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ bis $-1^\circ\text{C}/\text{min}$ beträgt.

Die Ethylen-Vinylester-Polymerisate können in bekannter Weise mittels radikalischer Polymerisation hergestellt werden; vorzugsweise durch Substanzpolymerisation, Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation oder durch Polymerisation in organischen Lösungsmitteln, besonders bevorzugt in alkoholischer Lösung mit einwertigen, aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen oder deren Gemischen als Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol sowie ein Ethanol-Isopropanol-Gemisch. Die Polymerisation wird unter Rückfluss bei einer Temperatur von 35°C bis 100°C durchgeführt. Ethylen wird mit einem Druck von 10 bis 90 bar abs. aufgedrückt. Die radikalische Initiierung erfolgt mittels Zugabe gängiger Initiatoren. Beispiele für gängige Initiatoren sind Percarbonate wie Cyclohexylperoxidicarbonat, Perester wie t-Butylperneodecanoat oder t-Butylperpivalat, Peroxid-Initiatoren wie tert.-Butylhydroperoxid, Diacylperoxide wie Dilauroylperoxid, und Azoinitiatoren wie Azobisisobutyronitril (AIBN), 2,2'-Azobis-(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril).

Vorzugsweise werden zum Erhalt relativ niedermolekularer Produkte, das heißt mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w von 2000 bis 100000 g/mol, vorzugsweise 5000 bis 60000 g/mol, relativ hohe Initiatormengen eingesetzt, von vorzugsweise 0.2 bis 1.0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.4 bis 0.8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomeren ohne den Ethylenanteil. Um relativ hochmolekulare Produkte, das heißt Produkte mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht $M_w >$ 100000 g/mol zu erhalten, wird vorzugsweise mit einer Initiatormenge von 0.01 bis 0.1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomeren ohne den Ethylenanteil, polymerisiert.

Die Monomere können insgesamt vorgelegt werden, insgesamt zudosiert werden oder in Anteilen vorgelegt werden und der Rest nach der Initiierung der Polymerisation zudosiert werden. In einer bevorzugten Ausführungsform, insbesondere für den Erhalt niedermolekularer Mischpolymerisate, wird der Vinylester-Anteil zu 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%, vorgelegt und der restliche Anteil jeweils zudosiert. Der Initiator wird vorzugsweise zu 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%, vorgelegt und der restliche Anteil jeweils zudosiert.

Die Einstellung des Molekulargewichts kann auch in dem Fachmann bekannter Weise durch Polymerisation in Gegenwart von Molekulargewichtsreglern erfolgen. Geeignete Regler sind beispielsweise Alkohole wie Ethanol oder Isopropanol, Aldehyde wie Acetaldehyd oder Propionaldehyd, Mercaptane wie Mercaptopropionsäure und Dodecylmercaptan, silanhaltige Regler wie Mercaptosilane, beispielsweise 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan. Vorzugsweise wird in Methanol oder in Lösungsmitteln mit hoher Übertragungsrate wie Ethanol oder Isopropanol oder deren Gemische polymerisiert. Die Einstellung des Molekulargewichts kann ferner

über die Temperatur, die Initiatorart und -konzentration sowie über den Lösemittelgehalt erfolgen.

Geeignete Vinylester sind Vinylester von unverzweigten oder
5 verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen. Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 13 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9^R oder VeoVa10^R (Handelsnamen der
10 Firma Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Der Ethylenanteil im Mischpolymerisat beträgt im allgemeinen 5 bis 75 Mol-%, vorzugsweise 20 bis 60 Mol-%, besonders bevorzugt 25 bis 50 Mol-%. Am meisten bevorzugt werden Ethylen-Vinylacetat-Mischpolymerisate mit den genannten Ethylenanteilen.
15

Neben Vinylester können gegebenenfalls noch ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe umfassend Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, alpha-Olefine mit 3 bis 12 C-Atomen, Diene, Vinylaromaten und Vinylhalogenide copolymerisiert sein. Geeignete Monomere aus der Gruppe der Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure sind Ester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen.
20 Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, n-, iso- und t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Norbornyl-acrylat. Geeignete alpha-Olefine sind beispielsweise Propen, Isobutylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Dodecen. Geeignete
30 Diene sind 1,3-Butadien und Isopren. Als Vinylaromaten können Styrol und Vinyltoluol einpolymerisiert werden. Aus der Gruppe der Vinylhalogenide wird Vinylchlorid und Vinylidenchlorid bevorzugt. Der Anteil dieser Comonomere wird so bemessen, dass die Summe des Ethylen- und Vinylesteranteils > 50 Mol-% im
35 Ethylen-Vinylester-Polymerisat beträgt.

Gegebenenfalls können auch funktionelle Comonomere in einem Anteil von vorzugsweise 0.1 bis 25 Mol-% enthalten sein. Beispiele hierfür sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Maleinsäure; ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, vorzugsweise N-Vinylformamid, Acrylamid und Acrylnitril; Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure wie die Diethyl-, und Diisopropylester sowie Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure; Alkylvinylether, Vinylketone, N-Vinylpyrrolidon; Vinyl- und Methacrylsilane wie Vinyltrimethoxysilan und Methacryloxypropyltrimethoxysilan; Mercaptosilan.

Weitere Beispiele sind vorvernetzende Comonomere wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyladiapat, Diallylmaleat, Allylmethacrylat, Butandiolldiacrylat oder Triallylcyanurat, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamate, Alkylether wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats.

Die Verseifung (Umesterung, Hydrolyse) des Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisats erfolgt in an sich bekannter Weise, zum Beispiel nach dem Kneterverfahren oder im Rührkessel, im Alkalischen oder Säuren, unter Zugabe von Säure oder Base. Vorzugsweise liegt das Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisat in alkoholischer Lösung mit einwertigen, aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen oder deren Gemischen als Lösungsmittel vor. Besonders bevorzugt werden Methanol und ein Ethanol/Isopropanol-Gemisch. Der Gehalt an Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisat in der Lösung beträgt 20 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%.

Zur Initiierung der Hydrolyse werden die dabei üblichen sauren oder alkalischen Katalysatoren eingesetzt. Saure Katalysatoren sind beispielsweise starke Mineralsäuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, oder starke organische Säuren, wie aliphatische oder aromatische Sulphonsäuren. Bevorzugt werden alkalische Katalysatoren eingesetzt. Dies sind beispielsweise die Hydroxide, Alkoholate und Carbonate von Alkali- oder Erdalkalimetallen. Bevorzugt werden die Hydroxide von Lithium, Natrium und Kalium; besonders bevorzugt wird Natriumhydroxid. Die alkalischen Katalysatoren werden entweder in fester Form (100 %-ig) oder in Form deren wässrigen oder alkoholischen Lösungen eingesetzt, vorzugsweise in alkoholischer Lösung, und besonders bevorzugt im gleichen Alkohol gelöst, welcher zur Lösung des Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisat eingesetzt wird. Am meisten bevorzugt ist eine methanolische Lösung von NaOH. Die eingesetzten Mengen an alkalischem Katalysator betragen im allgemeinen 0.2 bis 20.0 Gew.-%, bezogen auf Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisat.

Die Hydrolyse wird im allgemeinen bei Temperaturen von 40°C bis 90°C, vorzugsweise 50°C bis 85°C, durchgeführt. Bei diskontinuierlicher Fahrweise wird die alkoholische Polyvinylester-Lösung einem Reaktionsgefäß zugeführt, im allgemeinen einem Rührkessel oder einem Knetter. Durch Zugabe der Katalysatorlösung wird die Verseifung initiiert. Bei Erreichen des gewünschten Hydrolysegrades, im allgemeinen bei einem Hydrolysegrad des Vinylester-Anteils von 85 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 95 bis 100 Mol-%, wird die Hydrolyse abgebrochen. Vorzugsweise wird während der Verseifungsreaktion der bei der Umesterung gebildete Ester abdestilliert.

Bei sauer katalysierter Hydrolyse erfolgt der Abbruch durch Zugabe von alkalischen Reagentien. Dies sind beispielsweise die Hydroxide, Alkoholate und Carbonate von Alkali- oder Erdalkali-

metallen. Bevorzugt werden die Hydroxide von Lithium, Natrium und Kalium; besonders bevorzugt wird Natriumhydroxid. Bei der bevorzugten alkalisch katalysierten Hydrolyse erfolgt der Abbruch durch Zugabe von sauren Reagentien, wie Carbonsäuren oder Mineralsäuren; oder von neutralen Reagentien, wie Carbonsäureestern. Bevorzugt werden Carbonsäureester wie Methylacetat oder Ethylacetat, sowie relativ starke Carbonsäuren und Mineralsäuren, vorzugsweise mit einem pKs-Wert von kleiner als 4.5, besonders bevorzugt mit einem pKs-Wert kleiner als 2.5. Geeignete Mineralsäuren sind beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure; geeignete Carbonsäuren sind beispielsweise Essigsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, aliphatische und aromatische Sulfonsäuren und Halogencarbonsäuren wie Mono-, Di- oder Trichloressigsäure.

15

Nach Beendigung der Verseifungsreaktion wird das dabei gebildete Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat durch Fällung von der flüssigen Phase abgetrennt.

20 Bei Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten, welche sich von niedermolekularen Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisaten mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w von 2000 bis 100000 g/mol, vorzugsweise 5000 bis 60000 g/mol, ableiten, beträgt der Temperaturgradient $-0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ bis $-10^\circ\text{C}/\text{min}$, vorzugsweise $-1^\circ\text{C}/\text{min}$ bis $-10^\circ\text{C}/\text{min}$.

25

Bei Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten, welche sich von hochmolekularen Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisaten mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w von > 100000 g/mol ableiten, beträgt der Temperaturgradient $-0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ bis $-1^\circ\text{C}/\text{min}$, vorzugsweise $-0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ bis $-0.5^\circ\text{C}/\text{min}$.

30

Im allgemeinen wird auf eine Temperatur abgekühlt, welche oberhalb der T_g des lösemittelhaltigen Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisats liegt, aber unterhalb des Schmelzpunktes des Ethy-

35

len-Vinylalkohol-Mischpolymerisats liegt. Vorzugsweise wird bis zu einer Temperatur von 10°C bis 35°C abgekühlt.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform wird bei den hochmolekularen Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten, zunächst mit relativ hoher Kühlleistung, das heißt einem Temperaturgradienten von -1°C/min bis -10°C/min, auf eine Temperatur von vorzugsweise 40°C bis 70°C abgekühlt, und anschließend die Abkühlung mit
10 einem niedrigeren Temperatur-Gradienten von -0.1°C/min bis -1°C/min fortgesetzt, bis zu einer Temperatur von 10°C bis 35°C.

Die Ausfällung des Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisats wird vorzugsweise durch Zugabe von Wasser unterstützt. Dazu wird
15 während, vorzugsweise nach der Abkühlung auf die gewünschte Endtemperatur, Wasser zugegeben. Die Wassermenge beträgt im allgemeinen das 0.3-fache bis 5.0-fache, vorzugsweise das 0.8-fache bis 2.5-fache der Gewichtsmenge des eingesetzten Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisats. Die Temperatur des Wasser ent-
20 spricht im allgemeinen der Raumtemperatur bzw. der Temperatur des abgekühlten Verseifungsansatzes. Es kann auch so vorgegangen werden, dass nach der Fällung der Alkoholanteil abdestilliert wird und sukzessive mit der entsprechenden Menge Wasser ersetzt wird.

25 Das ausgefällte Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat kann mittels Filtration abgetrennt werden und liegt im allgemeinen mit einer Restfeuchte von ≤ 50 % vor. Das Produkt wird üblicherweise getrocknet, beispielsweise mit Heißluft, und liegt nach der
30 Trocknung als Pulver vor. Die Korngröße, bestimmt als mittlerer Volumendurchmesser D_v , beträgt 20 bis 2000 μm , vorzugsweise 100 bis 1000 μm . Die gewünschte Korngröße kann dabei durch das Verfahren gesteuert werden, das heißt über den Temperaturgradienten bei der Abkühlung und Fällung, über die Zugabe von Wasser
35 und deren Menge, sowie über die Rührgeschwindigkeit bei der

Auskristallisation. Die komplexe Schmelzviskosität der Produkte beträgt vorzugsweise 0.5 bis 100000 Pas, insbesondere 1 bis 1000 Pas (bei 180°C; oszillierende Messung bei 1 Hz mit Platte/Platte-Meßsystem, Gerät: Bohlin CVO 120 HR).

5

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erhaltene Pulver in Wasser resuspendiert, gegebenenfalls durch Destillation oder Strippen von Lösungsmittelresten befreit, und das pulverförmige Produkt durch Filtration isoliert. Zur Entfernung von Alkalisalzen und zur Einstellung des gewünschten Aschegehalts kann das Pulver gegebenenfalls noch mit Wasser gewaschen werden.

10

Zur Vermeidung von Verfärbung in der Schmelze, das heißt zur Erhöhung der Thermostabilität, zur Vermeidung von Gelkörpern oder Fischaugen in Schmelze und zur Verbesserung der Haftung, kann das Pulver gegebenenfalls noch dotiert werden. Geeignete Dotiermittel sind dem Fachmann bekannt: Beispielsweise Carbon-säuren wie Essigsäure, Milchsäure, Ascorbinsäure, Zitronensäure, Hydroxylactone; Salze wie Alkalimetall-, Erdalkalimetall-Salze sowie Salze der Elemente der 3. Hauptgruppe mit anorganischen oder organischen Anionen wie Natrium-, Kalium-, Calcium- und Magnesiumacetat; Borverbindungen wie Borsäure, Borsäureester (Borate) und Borsäuresalze; weiter Phosphor-haltige Verbindungen, wie Salze der Phosphor- (1- bis 3-wertig) oder der Phosphonsäure (1- bis 2-wertig) wie NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 .

Die Dotierung erfolgt bevorzugt im Zuge der Resuspendierung, durch Zugabe einer wässrigen Lösung der genannten Stoffe. Die Zugabemengen richten sich nach dem gewünschten Eigenschaftsprofil.

20

25

30

35 mittler.

Die Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate können gegebenenfalls noch mit Additiven versetzt werden, beispielsweise Füllstoffe, UV-Absorber, Weichmacher, Antioxidantien, Flammschutzmittel, Extender, Thermostabilisatoren, Thermoplasten, Haftver-

Die Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate können zur Herstellung von Folien, Filmen und Laminaten, zur Herstellung von Formkörpern verwendet werden. Weitere Anwendungsgebiete sind
5 die als Beschichtungsmittel, als Additiv für Pulverlacke, als Klebemittel und als Bindemittel in Baumaterialien.

Die Vorteile dieses Verfahrens können wie folgt zusammengefasst werden:

10

Es können niedermolekulare Produkte erhalten werden, wobei die Bandbreite des Molekulargewichts sehr groß sein kann. Die niedermolekularen Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisate ($M_w \leq$
100000 g/mol), besonders die sehr niedermolekularen mit $M_w \leq$
15 50000 g/mol, können mit dem Verfahren zu gut aufzuarbeitenden, pulverförmigen Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten umgesetzt werden. Die erhaltenen Produkte sind homogen aufgebaut. Die niedrige Lösungsviskosität führt bei der Polymerisation zu Vorteilen: Es können auch Lösungen mit einem Festgehalt von bis
20 zu 95 % noch gerührt werden.

Ein Tromsdorff-Effekt tritt nicht auf. Demnach kann der Umsatz von Vinylacetat auf nahezu 100 % geführt werden, das heißt sehr hohe Ausbeuten, da Vinylacetat fast komplett polymerisiert
wird. Dies bedingt eine sehr leichte Entmonomerisierung: Vinyl-
25 acetat, das ohnehin schon sehr gut auspolymerisiert ist und deshalb nur noch in kleiner Menge vorliegt, kann wegen der geringen Lösungsviskosität sehr leicht entfernt werden. Der Gehalt an Restmonomer Vinylacetat kann auf Werte von 20 ppm und geringer eingestellt werden. Dies führt bei der Verseifung da-
30 zu, dass durch Verunreinigungen keine Lauge verbraucht wird und vor allem dazu, dass kein Acetaldehyd aus Vinylacetat gebildet wird (Acetaldehyd führt im alkalischen Milieu durch Aldolkondensation zu einer gelben Verfärbung des Endprodukts EVOH).

Die Lösung des niedermolekularen Harzes ist - je nach Molekulargewicht - mit einem sehr hohen Festgehalt von ca. 70 bis 80 % noch pumpbar und kann sehr hochprozentig der Verseifung zugeführt werden. Damit wird insgesamt sehr viel Lösungsmittel gespart. Mit Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisaten mit niederen Molekulargewichten werden Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate mit einem sehr guten und vorteilhaften Schmelzfluß erhalten.

10 Beispiele:

Herstellung der Ethylen-Vinylacetat-Festharze:

Beispiel A (hochmolekulares Festharz):

15 In einem 19 Liter Druckautoklaven wurden 789.45 g Methanol, 9.52 kg Vinylacetat, 1.88 g PPV (Tertiärbutylperpivalat, 75 Gew.-%ig in Aliphaten, 0.0148 Gew.-%. bezogen auf VAc) vorgelegt. Der Kessel wurde auf 70°C aufgeheizt und es wurden 60 bar Ethylen aufgedrückt, welche bis zum Reaktionsende gehalten wurden. Anschließend lief der Ansatz bei 70°C 7 h lang bis zu einem Festgehalt von 59.8 %.

Bei diesem Festgehalt dickte der Ansatz ein, das heißt eine Durchmischung und somit das Abführen der Reaktionswärme war nicht mehr möglich. An diesem Punkt war die Polymerisation jedoch schon abgeschlossen, da der Initiator aufgebraucht war. Nun wurden 4 kg Methanol im Entspannungskessel vorgelegt und 4 kg Methanol dosiert, gleichzeitig wurde der Ansatz entspannt. Nach dem Entspannen wurde der Kessel aufgeheizt zur Destillation, dabei wurde alle 30 min frisches Methanol in den Kessel gegeben, das der abdestillierten Menge entsprach (Entmonomerisierung).

Analysen:

Festgehalt FG: 30.55 % (in Methanol);

Viskosität (Höppler - 10 %-ig in Ethylacetat): 14.34 mPas;

35 Säurezahl SZ (Methanol): 5.61 mg KOH/g;

Restvinylacetat: 55 ppm; Verseifungszahl: 519.05 mg KOH/g;
Ethylengehalt aus $^1\text{H-NMR}$: 20.69 Gew.-% (44.54 Mol-%);
SEC $M_w = 114632$, $M_n = 35223$, Polydispersität = 3.52 (Anmerkung:
Elutionsmittel ist immer THF, die Werte sind relativ auf Poly-
5 lystyrol-Standards bezogen);
Tg des getrockneten Harzes: 0.9°C . Anmerkung: Die Tg von ethy-
lenhaltigen Festharzen kann mit folgender Formel sehr einfach
abgeschätzt werden (Fox-Gleichung): $1/T_g = \text{Gew.-%}(\text{Et})/180\text{K} +$
Gew.-%(Vac)/316K. Hier wird theoretisch ein Wert von 0.13°C be-
10 rechnet.

Beispiel B (niedermolekulares Festharz):

In einem 19 Liter Druckautoklaven wurden 2250 g Ethanol, 411.29
g Isopropanol, 2.38 kg Vinylacetat und 14.3 g PPV (Tertiärbu-
15 tylperpivalat, 75 Gew.-%-ig in Aliphaten) vorgelegt. Der Kessel
wurde auf 70°C aufgeheizt und es wurden 60 bar Ethylen aufge-
drückt, welche bis zum Dosierende der Monomerdosierung gehalten
wurden. Bei Erreichen von 70°C startete die Initiator dosierung,
welche aus 417.22 g Ethanol und 55.63 g PPV (Tertiärbutylperpi-
20 valat, 75 Gew.-%-ig in Aliphaten) bestand. Diese Dosierung lief
über 430 min mit einer Dosier rate von 66 g/h.

10 min nach dem Start der Initiator dosierung startete die Mono-
merdosierung, welche aus 7.15 kg Vinylacetat bestand. Diese Do-
sierung lief über 360 min.

25 Nach dem Dosierende der Initiator dosierung wurde die Temperatur
von 70°C noch 90 min gehalten. Anschließend wurde entspannt.

Nach dem Entspannen wurde der Kessel aufgeheizt zur Destillati-
on, dabei wurde alle 30 min frisches Methanol in den Kessel ge-
geben, das der abdestillierten Menge entsprach (Entmonomerisie-
30 rung und Lösungsmittelaustausch).

Analysen:

FG: 45.55 % (in Methanol); Viskosität (Höppler - 10 %-ig in
Ethylacetat): 2.23 mPas; SZ (Methanol): 5.05 mg KOH/g;

Restvinylacetat: 16 ppm; Verseifungszahl: 425.37 mgKOH/g;

35 Ethylengehalt aus $^1\text{H-NMR}$: 30.48 Gew.-% (57.44 Mol-%);

SEC $M_w = 23666$, $M_n = 8900$, Polydispersität = 2.66;

Tg des getrockneten Harzes: -17.0°C .

Anmerkung: Hier wird theoretisch ein Wert von -16.3°C berechnet.

5

Herstellung der Ethylen-Vinylalkohol-Pulver:

Beispiel 1 (Hochmolekulares EVOH, zwei Temperatur-Gradienten):

10 In einem 3 Liter doppelwandigen, temperierbaren Glasreaktions-
gefäß (mit Destillationsbrücke und Tropftrichter) wurden 838 g
einer 35.8 Gew.-%-igen methanolischen Lösung eines analog Bei-
spiel A erhaltenen Ethylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats mit
36.25 Mol-% Ethylen und 63.75 Mol-% Vinylacetat und einem ge-
wichtsmittleren Molekulargewicht M_w von 175581 g/mol, eingewo-
15 gen. Diese Lösung wurde durch Zugabe von 162 g Methanol ver-
dünnt, so dass sich eine 30 Gew.-%-ige Lösung ergab. Anschlie-
ßend wurde die Lösung unter Rühren (200 Upm, Flügelrührer) auf
eine Manteltemperatur von 80°C aufgeheizt. Nachdem die Tempera-
tur erreicht war, wurde der Verseifungsprozess durch Zutropfen
20 von 333 g einer 9 Gew.-%-igen methanolischen Natronlauge - ent-
sprechen 30 g NaOH fest = 10 Gew.-% der Festharzmenge - ge-
startet. Die Dosierung erfolgte durch zweimalige Laugenzugabe
zu je 15 Minuten in einem Abstand von 30 Minuten. Während der
Dosierung und im Anschluss daran noch 1 h 40 min lang, wurden
25 insgesamt 800 ml Lösemittelgemisch Methylacetat/Methanol unter
Vakuum abdestilliert und durch Methanol ersetzt. Anschließend
wurde die verseifte Lösung, bei voller Kühlleistung ($-2^\circ\text{C}/\text{min}$),
auf zuerst 60°C abgekühlt. Von da an wurde über eine Tempera-
turrampe von $-0.17^\circ\text{C}/\text{min}$ langsam auf 30°C abgekühlt, so dass
30 das Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat kristallisieren konn-
te.

Nach dem Abkühlen wurden 500 g destilliertes Wasser zugegeben
und kurz eingerührt. Dadurch wurde der ethylenhaltige Polyvi-
nylalkohol als Pulver ausgefällt. Dann wurde eine Fest-Flüssig-
35 Trennung über Nutsche vorgenommen. Der ausgefallene, pulverför-

mige Feststoff ließ sich sehr gut von der Suspension abtrennen. Der Filterkuchen wurde wieder in das Reaktionsgefäß eingelegt und mit 1 l dest. Wasser resuspendiert. Nun wurde durch Destillation bei einer Manteltemperatur von 50°C und Vakuum das restliche Lösemittel entfernt (Strippen). Anschließend wurde wieder auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abermals von der Suspension über Nutsche abgetrennt und der Filterkuchen mit 2 l dest. Wasser nachgewaschen.

Es wurde ein feinpulvriges EVOH mit einer Verseifungszahl von 0.78 mg KOH/g erhalten.

Analysen:

Zusammensetzung aus ^1H -NMR: 26.56 Gew.-% (36.25 Mol.-%) Ethylen; 0.12 Gew.-% VAc; 73.32 Gew.-% VOH;

DSC-Messung: Tg: 56.92°C; Peaktemperatur Tm (Peak) des Schmelzpunkts: 179.35°C; Schmelzenthalpie Hm: 86.45 J/g

Partikelgröße des Produkts (Coulter-Messung): Oberfläche 774.2 cm²/g; mittlerer Volumendurchmesser Dv (mean) 821.3 µm; zahlenmittlere Teilchengröße Dn (mean) 0.0891 µm.

Beispiel 2 (Hochmolekulares EVOH, einstufige Abkühlung mit niederem Temperaturgradienten):

In einem 120 Liter doppelwandigen, temperierbaren Reaktionskessel (mit Destillationsbrücke und Dosierpumpe) wurden 34.6 kg einer 49.9 Gew.-%-igen Festharzlösung eines analog Beispiel A erhaltenen Ethylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats mit 44.0 Mol-% Ethylen und 56.0 Mol-% Vinylacetat und einem mittleren Molekulargewicht Mw von 111794 g/mol eingelegt und durch Zugabe von 20.95 kg Methanol auf einen Festgehalt von 31 % verdünnt. Anschließend wurde die Lösung unter Rühren (95 Upm, Ankerrührer) auf eine Manteltemperatur von 70°C aufgeheizt. Nachdem die Temperatur erreicht war, wurde der Verseifungsprozess durch Dosieren von 20.31 kg einer 8.5 Gew.-%-igen methanolischen Natronlauge - entsprechen 1.73 kg NaOH fest = 10 Gew.-% der Festharzmenge - gestartet. Die Dosierung erfolgte innerhalb 1 h 20 min. Während der Dosierung und im Anschluss daran noch 2 h 15

min lang, wurden insgesamt 31.5 kg Lösemittelgemisch Methylacetat/Methanol unter Vakuum abdestilliert und durch 10 kg Methanol ersetzt, das heißt die Lösung wurde leicht aufkonzentriert. Anschließend wurde die verseifte Lösung über eine Temperaturrampe von $-0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 23°C abgekühlt. Während des Abkühlens, bei 60°C , wurde die Lösung mit 300 ml Essigsäure 100 %-ig von pH-Wert 9.4 auf pH-Wert 7.3 eingestellt. Die gekühlte Lösung wurde dann 18 h 20 min bei 23°C und einer Rührgeschwindigkeit von 45 Upm gerührt. Nach dieser „Kristallisationszeit“ wurden 40 kg destilliertes Wasser zugegeben und eingerührt. Zum Entfernen des Lösemittels wurde die Suspension dann auf eine Manteltemperatur von 50°C aufgeheizt und mit Vakuum destilliert (gestrippt). Insgesamt wurden so 38 kg Lösemittelgemisch abdestilliert, wobei nach und nach, in Portionen zu 10 kg, dest. Wasser zugegeben wurde (insgesamt 60 kg). Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde nun die Fest-Flüssig-Trennung über Nutsche mit eingelegtem Leinentuch vorgenommen. Der pulverförmige Feststoff ließ sich von der Suspension sehr gut abtrennen (sehr guter Durchfluss), so dass der Filterkuchen ohne Probleme noch mit 20 kg destilliertem Wasser nachgewaschen werden konnte. Es wurde ein feinpulvriges EVOH mit einer Verseifungszahl von 28.7 mg KOH/g erhalten.

Analysen:

Zusammensetzung aus ^1H -NMR: 32.61 Gew.-% (44.00 Mol-%) Ethylen; 4.41 Gew.-% VAc; 62.98 Gew.-% VOH;
DSC-Messung: Tg: 51.2°C ; Peaktemperatur Tm (Peak) des Schmelzpunkts: 164.3°C ; Schmelzenthalpie Hm: 91.3 J/g
Partikelgröße des Produkts (Coulter-Messung): Oberfläche 223.7 cm^2/g ; mittlerer Volumendurchmesser Dv (mean) 588.5 μm ; zahlenmittlere Teilchengröße Dn (mean) 1.55 μm .

Beispiel 3 (Niedermolekulares EVOH):

In einem 3 Liter doppelwandigen, temperierbaren Glasreaktionsgefäß (mit Destillationsbrücke und Tropftrichter) wurden 1084 g

einer 73.8 %-igen methanolischen Festharzlösung des in Beispiel B erhaltenen Ethylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats mit 57.44 Mol-% Ethylen und 42.56 Mol-% Vinylacetat und einem mittleren Molekulargewicht M_w von 23666 g/mol eingewogen. Anschließend wurde die Lösung unter Rühren (200 Upm, Flügelrührer) auf eine Manteltemperatur von 80°C aufgeheizt. Nachdem die Temperatur erreicht war, wurde der Verseifungsprozess durch Zutropfen von 800 g einer 10 Gew.-%-igen methanolischen Natronlauge - entsprechen 80 g NaOH fest = 10 % der Festharzmenge - gestartet. Die Dosierung erfolgte innerhalb 1 Stunde. Während der Dosierung und im Anschluss daran noch 1 h 15 min lang, wurden insgesamt 763 g Lösemittelgemisch Methylacetat/Methanol im Vakuum abdestilliert und durch 343 g Methanol ersetzt. Anschließend wurde die verseifte Lösung über eine Temperaturrampe von -1°C/min auf 23°C abgekühlt. Dabei kristallisierte das EVOH (teilweise). Während des Abkühlens, bei 60°C, wurde die Lösung mit 20 ml Essigsäure 100 %-ig von pH-Wert 10.5 auf pH-Wert 7.5 eingestellt. Nach dem Abkühlen wurden 800 g dest. Wasser zugegeben, kurz eingerührt, wodurch eine Ausfällung des (teil)kristallinen EVOH's in Form eines Pulvers gelang. Dann wurde die Fest-Flüssigtrennung über Nutsche vorgenommen. Der pulverförmige Feststoff ließ sich sehr gut von der Suspension abtrennen. Der Filterkuchen wurde wieder in das Reaktionsgefäß eingelegt und mit 1 l dest. Wasser resuspendiert. Nun wurde durch Destillation bei einer Manteltemperatur von 45°C und Vakuum das restliche Lösemittel entfernt (Strippen). Anschließend wurde wieder auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abermals aus der Suspension über Nutsche abgetrennt und der Filterkuchen mit 2 l dest. Wasser nachgewaschen (sehr guter Durchfluss). Es wurde ein weißes, feinpulvriges EVOH mit einer Verseifungszahl von 12.6 mg KOH/g erhalten.

Analysen:

Zusammensetzung aus ^1H -NMR: 45.77 Gew.-% (57.44 Mol-%) Ethylen; 1.94 Gew.-% VAc; 52.29 Gew.-% VOH.

DSC-Messung: Tg: 17.3°C; Peaktemperatur Tm (Peak) des Schmelzpunkts: 125.5°C; Schmelzenthalpie Hm: 64.0 J/g

Partikelgröße des pulverförmigen Produkts (Coulter-Messung): Oberfläche 2316 cm²/g; mittlerer Volumendurchmesser Dv (mean)

5 217.6 µm; zahlenmittlere Teilchengröße Dn (mean) 1.90 µm.

Vergleichsbeispiel 4 (Hochmolekulares EVOH):

10 In einem 3 Liter doppelwandigen, temperierbaren Glasreaktionsgefäß (mit Destillationsbrücke und Tropftrichter) wurden 838 g einer 35.8 %-igen Festharzlösung eines analog Beispiel A erhaltenen Ethylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats mit 36.25 Mol-% Ethylen und 63.75 Mol-% Vinylacetat und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht Mw von 175581 g/mol eingewogen. Diese Lösung wurde durch Zugabe von 162 g Methanol verdünnt, so dass sich 15 eine 30 %-ige Lösung ergab. Anschließend wurde die Lösung unter Rühren (200 Upm, Flügelrührer) auf eine Manteltemperatur von 80°C aufgeheizt. Nachdem die Temperatur erreicht war, wurde der Verseifungsprozess durch Zutropfen von 333 g einer 9 %-igen methanolischen Natronlauge - entsprechen 30 g NaOH fest = 10 % 20 der Festharzmenge - gestartet. Die Dosierung erfolgte durch zweimalige Laugenzugabe zu je 15 Minuten in einem Abstand von 30 Minuten. Während der Dosierung und im Anschluss daran noch 1 h 10 min lang, wurden insgesamt 600 ml Lösemittelgemisch Methylacetat/Methanol durch Methanol ersetzt. Anschließend wurde 25 die verseifte Lösung innerhalb von 25 min auf 30°C, bei voller Kühlleistung der Temperiereinheit (-2°C/min), abgekühlt. Ab ca. 38°C Manteltemperatur plastifizierte das Produkt in der Lösung zu gummiartigen Teilchen, die - insgesamt betrachtet - einem moosartigen Gebilde glichen.

30 Daraufhin wurden 500 g dest. Wasser zugegeben, kurz eingerührt und dann die Fest-Flüssigtrennung über Nutsche vorgenommen. Aufgrund des geringen Durchflusses gestaltete sich die Trennung sehr mühsam.

Es wurde ein plastifiziertes EVOH mit einer Verseifungszahl von 35 1.7 mg KOH/g erhalten. Die sehr groben Teilchen besaßen veräs-

telte Struktur und glichen insgesamt betrachtet einem Moosgebilde.

Analysen:

Zusammensetzung aus ^1H -NMR: 26.54 Gew.-% (36.25 Mol.-%) Ethylen;
5 0.26 Gew.-% VAc; 73.20 Gew.-% VOH.

DSC-Messung: Tg: 54.55°C; Peaktemperatur Tm (Peak) des Schmelzpunkts: 175.73°C; Schmelzenthalpie Hm: 68.29 J/g

Partikelgröße des Produkts (Coulter-Messung): entfällt, da kein pulverförmiges Produkt anfiel.

10

Beispiel 5 (Niedermolekulares EVOH mit hohem Reinheitsgrad):

In einem 3 Liter doppelwandigen, temperierbaren Glasreaktionsgefäß (mit Destillationsbrücke und Tropftrichter) wurden 724.6 g einer 69.0 %-igen methanolischen Festharzlösung eines analog
15 Beispiel B erhaltenen Ethylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats mit 56.5 Mol-% Ethylen und 43.5 Mol-% Vinylacetat und einem mittleren Molekulargewicht Mw von 53463 g/mol eingewogen. Anschließend wurde die Lösung unter Rühren (200 Upm, Flügelrührer) auf eine Manteltemperatur von 60°C aufgeheizt. Nachdem die Tempera-
20 tur erreicht war, wurde der Verseifungsprozess durch Zutropfen von 403 g einer 6.2 Gew.-%-igen methanolischen Natronlauge - entsprechen 25 g NaOH fest = 5.0 % der Festharzmenge - gestartet. Die Dosierung erfolgte durch zweimalige Laugenzugabe zu je
15 Minuten in einem Abstand von 30 Minuten.

25 Nach einer Verseifungszeit von 5 Stunden wurde der Ansatz von 60°C auf 40°C mit einer Rampe von -3°C/min abgekühlt. Dabei trat eine (teilweise) Kristallisation des Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisats ein. Bei Rührerstillstand wurden anschließend 250 g Ethylacetat zur Neutralisation zugegeben und kurz mit 50
30 Upm eingerührt. Nach einer Einwirkzeit des Ethylacetats von 10 min (ohne Rühren) wurde die Fällung des kristallinen Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisats durch Zugabe von 500 g Wasser (mit einer Temperatur von 23°C) vervollständigt. Es wurde eine Suspension mit feinteiligem Pulver erhalten.

Danach wurde die Suspension wieder auf 60°C erwärmt, mit 100 Upm gerührt und unter Vakuum destilliert. Dabei wurden 550 ml Lösungsmittel entfernt und es wurden im Zuge der Destillation 950 ml Wasser zugegeben. Die Suspension wurde danach mit einer
5 Rampe von -3°C/min auf 23°C abgekühlt. Dann wurde die Fest-Flüssigtrennung über Nutsche vorgenommen.

Der Rückstand auf der Nutsche wurde in einen Leinensack gegeben und 1 Stunde unter fließendem Wasser gewaschen. Das gewaschene Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat im Leinensack wurde wie-
10 der in das Reaktionsgefäß eingelegt und mit 1 l dest. Wasser resuspendiert. Bei einer Manteltemperatur von 60°C und einer Rührerdrehzahl von 100 Upm wurde restliches Lösungsmittel unter Vakuum entfernt (Strippen). Anschließend wurde wieder auf Raumtemperatur (23°C) abgekühlt, der Feststoff abermals aus der
15 Suspension über Nutsche abgetrennt und der Filterkuchen mit 2 l dest. Wasser nachgewaschen (sehr guter Durchfluss). Zuletzt wurde das Produkt im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Es wurde ein hochreines, feinpulvriges, weißes EVOH mit einer Verseifungszahl von 22.1 mg KOH/g erhalten.

20 Analysen:

Zusammensetzung aus ¹H-NMR: 44.5 Gew.-% (56.5 Mol.-%) Ethylen; 3.4 Gew.-% Vinylacetat; 52.1 Gew.-% Vinylalkohol.

DSC-Messung: Tg: 31.1°C, Tm (Peak) = 118.6°C, Schmelzenthalpie Hm = 59.7 J/g;

25 Partikelgröße des pulverförmigen Produkts (Coulter-Messung): Oberfläche 1775 cm²/g; mittlerer Volumendurchmesser Dv (mean) 405 µm; zahlenmittlere Teilchengröße Dn (mean) 0.103 µm.

Vergleichsbeispiel 6 (Niedermolekulares EVOH, keine Abkühlung
30 mit Temperaturgradient)

Wie Beispiel 5 nur mit dem Unterschied, dass direkt nach der Verseifung bei einer Manteltemperatur von 60°C mit 250 g Ethylacetat neutralisiert wurde und anschließend 500 g Wasser zugegeben wurden. Da das Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat zu
35 dieser Zeit noch nicht kristallisiert war und zu diesem Zeit-

punkt noch im plastischen Zustand vorlag, führte die Wasserzugabe zu einer unmittelbaren Koagulation, sodass ein „Teig“ erhalten wurde. Ein pulverförmiges Produkt konnte somit nicht erhalten werden, da dazu erst eine kontrollierte Abkühlrate über
5 eine bestimmte Temperaturrampe erforderlich gewesen wäre.

Beispiel 7 (sehr niedermolekulares EVOH):

In einem 3 Liter doppelwandigen, temperierbaren Glasreaktionsgefäß (mit Destillationsbrücke und Tropftrichter) wurden 653.6
10 g einer 76.5 %-igen methanolischen Festharzlösung eines analog Beispiel B erhaltenen Ethylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats mit 70.9 Mol-% Ethylen und 29.1 Mol-% Vinylacetat und einem mittleren Molekulargewicht M_w von 6872 g/mol eingewogen. Anschließend wurde die Lösung unter Rühren (200 Upm, Flügelrührer) auf eine
15 Manteltemperatur von 60°C aufgeheizt. Nachdem die Temperatur erreicht war, wurde der Verseifungsprozess durch Zutropfen von 820 g einer 6.1 Gew.-%-igen methanolischen Natronlauge - entsprechen 50 g NaOH fest = 10.0 % der Festharzmenge - gestartet. Die Dosierung erfolgte durch zweimalige Laugenzugabe zu je 15
20 Minuten in einem Abstand von 30 Minuten.
Nach einer Verseifungszeit von 3.5 Stunden wurde der Ansatz von 60°C auf 23°C mit einer Rampe von -5°C/min abgekühlt. Dabei trat eine Kristallisation des Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisats ein. Durch Zugabe von 1000 g Wasser wurde die Fällung
25 zu pulverförmigen Partikeln mit gewünschter Korngröße erreicht. Schließlich wurde die Fest-Flüssigtrennung über Nutsche vorgenommen.

Der pulverförmige Feststoff ließ sich sehr gut von der Suspension abtrennen. Der Filterkuchen auf der Nutsche wurde mit 2 l
30 Wasser gewaschen, anschließend wieder in das Reaktionsgefäß eingelegt und mit 1 l dest. Wasser resuspendiert. Bei einer Manteltemperatur von 50°C und einer Rührerdrehzahl von 100 Upm wurde restliches Lösungsmittel unter Vakuum entfernt (Strippen). Anschließend wurde wieder auf Raumtemperatur (23°C) abge-
35 kühlt, der Feststoff abermals aus der Suspension über Nutsche

abgetrennt und der Filterkuchen mit 2 l dest. Wasser nachgewaschen (sehr guter Durchfluss). Schließlich wurde das Produkt im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Es wurde ein feinpulvriges, weißes EVOH mit einer Verseifungszahl von 11.7 mg KOH/g erhalten.

Analysen:

Zusammensetzung aus ^1H -NMR: 60.3 Gew.-% (70.9 Mol.-%) Ethylen; 1.8 Gew.-% Vinylacetat; 37.9 Gew.-% Vinylalkohol.

DSC-Messung: T_g : 8.6°C, T_m (Peak) = 100.4°C, Schmelzenthalpie H_m = 65.2 J/g;

Partikelgröße des pulverförmigen Produkts (Coulter-Messung): Oberfläche 4035 cm²/g; mittlerer Volumendurchmesser D_v (mean) 231.7 µm; zahlenmittlere Teilchengröße D_n (mean) 0.105 µm.

15 Beispiel 8 (sehr niedermolekulares EVOH)

Exakt wie Beispiel 7, nur mit geänderter Aufarbeitung: Nachdem durch Zugabe von 1000 g Wasser die Fällung zu pulverförmigen Partikeln mit gewünschter Korngröße erreicht wurde, wurde die Fest-Flüssigtrennung über Nutsche vorgenommen. Der pulverförmige Feststoff ließ sich sehr gut von der Suspension abtrennen. Der Filterkuchen auf der Nutsche wurde mit 2 l Wasser gewaschen und anschließend im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Entfernung des Restlösungsmittels durch erneutes Resuspendieren und Vakuumdestillation (Strippen) wurde nicht vorgenommen.

Es wurde ein feinpulvriges, weißes EVOH mit einer Verseifungszahl von 26.7 mg KOH/g erhalten.

Analysen:

Zusammensetzung aus ^1H -NMR: 59.6 Gew.-% (70.9 Mol.-%) Ethylen; 4.1 Gew.-% Vinylacetat; 36.3 Gew.-% Vinylalkohol.

DSC-Messung: T_g : 1.3°C, T_m (Peak) = 97.8°C, Schmelzenthalpie H_m = 59.9 J/g;

Partikelgröße des pulverförmigen Produkts (Coulter-Messung): Oberfläche 4104 cm²/g; mittlerer Volumendurchmesser D_v (mean) 288.2 µm; zahlenmittlere Teilchengröße D_n (mean) 0.106 µm.

Beispiel 9 (sehr niedermolekulares EVOH):

In einem 3 Liter doppelwandigen, temperierbaren Glasreaktionsgefäß (mit Destillationsbrücke und Tropftrichter) wurden 1091.4 g einer 73.3 %-igen methanolischen Festharzlösung eines analog
5 Beispiel B erhaltenen Ethylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats mit 67.6 Mol-% Ethylen und 32.4 Mol-% Vinylacetat und einem mittleren Molekulargewicht M_w von 5520 g/mol eingewogen. Anschließend wurde die Lösung unter Rühren (200 Upm, Flügelrührer) auf eine Manteltemperatur von 80°C aufgeheizt. Nachdem die Temperatur
10 erreicht war, wurde der Verseifungsprozess durch Zutropfen von 920 g einer 8.7 Gew.-%-igen methanolischen Natronlauge - entsprechen 80 g NaOH fest = 10.0 % der Festharzmenge - gestartet. Die Dosierung der Lauge erfolgte innerhalb einer Stunde. Während der Verseifungszeit von 2.5 Stunden wurden unter Vakuum
15 821 g Lösungsmittelgemisch Methylacetat/Methanol abgezogen und es wurden 342 g Methanol zugegeben. Die Verseifung wurde nach dieser Zeit durch Zugabe von 25 ml Eisessig abgebrochen, d.h. es wurde neutralisiert auf pH-Wert = 7.2. Anschließend wurde mit einer Temperaturrampe von -1°C/min auf
20 23°C abgekühlt, wodurch das EVOH-Polymer kristallisierte. Die Fällung wurde durch Zugabe von 800 g Wasser vervollständigt. Schließlich wurde die Fest-Flüssigtrennung über Nutsche vorgenommen. Der pulverförmige Feststoff ließ sich sehr gut von der Suspension abtrennen. Der Filterkuchen auf der Nutsche wurde
25 mit 2 l Wasser gewaschen, anschließend wieder in das Reaktionsgefäß eingelegt und mit 1 l dest. Wasser resuspendiert. Bei einer Manteltemperatur von 45°C und einer Rührerdrehzahl von 100 Upm wurde restliches Lösungsmittel unter Vakuum entfernt (Strippen). Anschließend wurde wieder auf Raumtemperatur (23°C)
30 abgekühlt, der Feststoff abermals aus der Suspension über Nutsche abgetrennt und der Filterkuchen mit 2 l dest. Wasser nachgewaschen (sehr guter Durchfluss). Schließlich wurde das Produkt im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es wurde ein feinpulvriges, weißes EVOH mit einer Verseifungszahl von 8.4 mg KOH/g erhalten.
35

Analysen:

Zusammensetzung aus ^1H -NMR: 56.65 Gew.-% (67.6 Mol.-%) Ethylen;
1.29 Gew.-% Vinylacetat; 42.06 Gew.-% Vinylalkohol.

DSC-Messung: Tg: 7.9°C , Tm (Peak) = 99.8°C , Schmelzenthalpie Hm
5 = 63.3 J/g ;

Partikelgröße des pulverförmigen Produkts (Coulter-Messung):
Oberfläche $1235 \text{ cm}^2/\text{g}$; mittlerer Volumendurchmesser Dv (mean)
814.4 μm ; zahlenmittlere Teilchengröße Dn (mean) 0.105 μm .

10 Beispiel 10 (Hochmolekulares EVOH):

In einem 3 Liter doppelwandigen, temperierbaren Glasreaktions-
gefäß (mit Destillationsbrücke und Tropftrichter) wurden 674.2
g einer 44.5 Gew.-%-igen methanolischen Lösung eines analog
Beispiel A erhaltenen Ethylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats mit
15 43.72 Mol.-% Ethylen und 56.28 Mol.-% Vinylacetat und einem ge-
wichtsmittleren Molekulargewicht Mw von 192875 g/mol, eingewo-
gen. Diese Lösung wurde durch Zugabe von 326 g Methanol ver-
dünnt, so dass sich eine 30 Gew.-%-ige Lösung ergab. Anschlie-
ßend wurde die Lösung unter Rühren (200 Upm, Flügelrührer) auf
20 eine Manteltemperatur von 80°C aufgeheizt. Nachdem die Tempera-
tur erreicht war, wurde der Verseifungsprozess durch Zutropfen
von 330 g einer 9.1 Gew.-%-igen methanolischen Natronlauge -
entsprechen 30 g NaOH fest = 10 Gew.-% der Festharzmenge - ge-
startet. Die Dosierung erfolgte durch zweimalige Laugenzugabe
zu je 15 Minuten in einem Abstand von 30 Minuten. Während der
25 Dosierung und im Anschluss daran noch 1 h 30 min lang, wurden
insgesamt 800 ml Lösemittelgemisch Methylacetat/Methanol abdes-
tilliert und 800 ml Methanol zugegeben.

Anschließend wurde die verseifte Lösung mit einer Abkühlrate
30 von $-0.3^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 23°C abgekühlt. Dann wurde die verseifte Lö-
sung 4 h bei 23°C gerührt, so dass das Ethylen-Vinylalkohol-
Mischpolymerisat kristallisieren konnte. Der Ansatz wurde dar-
aufhin wieder auf 40°C erwärmt, und die Fällung zum Pulver wur-
de durch Zugabe von 1000 ml Wasser erreicht. Nach dem Abkühlen
35 auf Raumtemperatur wurde eine Fest-Flüssig-Trennung über Nut-

sche vorgenommen. Der ausgefallene, pulverförmige Feststoff ließ sich sehr gut von der Suspension abtrennen.

Der Filterkuchen auf der Nutsche wurde mit 2 l Wasser gewaschen, danach wieder in das Reaktionsgefäß eingelegt und mit 2 l dest. Wasser resuspendiert. Nun wurde durch Destillation bei einer Manteltemperatur von 50°C und Vakuum das restliche Löse-
mittel entfernt (Strippen). Anschließend wurde wieder auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abermals von der Suspension über Nutsche abgetrennt und der Filterkuchen mit 2 l dest. Wasser nachgewaschen. Das Produkt wurde schließlich im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Es wurde ein feinpulvriges, weißes EVOH mit einer Verseifungszahl von 0.0 mg KOH/g (100 % vollverseiftes Produkt) erhalten.
Analysen:

Zusammensetzung aus ^1H -NMR: 33.08 Gew.-% (43.72 Mol.-%) Ethylen, 66.92 Gew.-% Vinylalkohol;

DSC-Messung: Tg: 52.74°C, Tm (peak) = 165.3°C, Schmelzenthalpie Hm = 87.9 J/g.

Partikelgröße des Produkts (Coulter-Messung): Oberfläche 127.1 cm²/g; mittlerer Volumendurchmesser Dv (mean) 769.5 µm; zahlenmittlere Teilchengröße Dn (mean) 3.57 µm.

Beispiel 11 (Hochmolekulares EVOH, Wasserzugabe während Abkühlung):

In einem 3 Liter doppelwandigen, temperierbaren Glasreaktionsgefäß (mit Destillationsbrücke und Tropftrichter) wurden 1020 g einer 49.0 Gew.-%-igen methanolischen Lösung eines analog Beispiel A erhaltenen Ethylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats mit 29.82 Mol.-% Ethylen und 70.18 Mol.-% Vinylacetat und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht Mw von 155247 g/mol, eingewogen. Anschließend wurde die Lösung unter Rühren (200 Upm, Flügelrührer) auf eine Manteltemperatur von 70°C aufgeheizt. Nachdem die Temperatur erreicht war, wurde der Verseifungsprozess durch Zutropfen von 556 g einer 9.0 Gew.-%-igen methanolischen Natronlauge - entsprechen 50 g NaOH fest = 10 Gew.-% der Fest-

harzmenge - gestartet. Die Dosierung erfolgte durch zweimalige Laugenzugabe zu je 15 Minuten in einem Abstand von 30 Minuten. Während der Dosierung der Lauge wurden insgesamt 260 ml Lösemittelgemisch Methylacetat/Methanol abdestilliert und 300 ml Methanol zugegeben.

Anschließend wurde die verseifte Lösung mit einer Abkühlrate von $-0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 40°C abgekühlt. Nun wurden zur Neutralisation 200 ml Ethylacetat bei Rührerstillstand zugegeben, mit 50 Upm kurz eingerührt und der Ansatz wurde 10 min ohne Rühren stehen gelassen. Dann wurden 1500 ml Wasser zugegeben und mit 50 Upm kurz eingerührt. Dabei trat eine pulverförmige Fällung ein. Die erhaltene Suspension wurde daraufhin mit einer Rampe von $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 23°C abgekühlt, um die Kristallisation des Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisats zu vervollständigen. Danach wurde eine Fest-Flüssig-Trennung über Nutsche vorgenommen. Der ausgefallene, pulverförmige Feststoff ließ sich sehr gut von der Suspension abtrennen.

Der Filterkuchen auf der Nutsche wurde mit 2 l Wasser gewaschen, danach wieder in das Reaktionsgefäß eingelegt und mit 1 l dest. Wasser resuspendiert. Nun wurde durch Destillation bei einer Manteltemperatur von 45°C und Vakuum das restliche Lösemittel entfernt (Strippen). Anschließend wurde wieder auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abermals von der Suspension über Nutsche abgetrennt und der Filterkuchen mit 3 l dest. Wasser nachgewaschen. Das Produkt wurde schließlich im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Es wurde ein feinpulvriges, weißes EVOH mit einer Verseifungszahl von 9.6 mg KOH/g erhalten.

Analysen:

Zusammensetzung aus ^1H -NMR: 21.13 Gew.-% (29.82 Mol.-%) Ethylen; 1.48 Gew.-% Vinylacetat; 77.39 Gew.-% Vinylalkohol;
DSC-Messung: Tg: 58.1°C , Tm (peak) = 177.4°C , Schmelzenthalpie Hm = 67.7 J/g .

Partikelgröße des Produkts (Coulter-Messung): Oberfläche 973.4 cm²/g; mittlerer Volumendurchmesser Dv (mean) 574.4 µm; zahlenmittlere Teilchengröße Dn (mean) 0.109 µm.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten durch radikalische Polymerisation von Ethylen und einem oder mehreren Vinylestern, und gegebenenfalls weiteren damit copolymerisierbaren Monomeren, anschließende Verseifung der damit erhaltenen Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisate zu Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten, dadurch gekennzeichnet, dass das Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat nach der Verseifung aus der alkoholischen Lösung mittels Abkühlung mit einem Temperatur-Gradienten, und gegebenenfalls Zugabe von Wasser, ausgefällt wird, wobei bei Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten, welche sich von niedermolekularen Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisaten mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w von 2000 bis 100000 g/mol ableiten, der Temperaturgradient $-0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ bis $-10^\circ\text{C}/\text{min}$ beträgt, und bei Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten, welche sich von hochmolekularen Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisaten mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w von > 100000 g/mol ableiten, der Temperaturgradient $-0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ bis $-1^\circ\text{C}/\text{min}$ beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass auf eine Temperatur abgekühlt wird, welche oberhalb der T_g des lösemittelhaltigen Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisats liegt, aber unterhalb des Schmelzpunktes des Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisats liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei den hochmolekularen Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten, zunächst mit einem Temperaturgradienten von $-1^\circ\text{C}/\text{min}$ bis $-10^\circ\text{C}/\text{min}$, auf eine Temperatur von 40°C bis 70°C abgekühlt wird, und anschließend die Abkühlung mit

einem niedrigeren Temperatur-Gradienten von $-0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis $-1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, bis zu einer Temperatur von 10°C bis 35°C , fortgesetzt wird.

- 5 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausfällung des Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisats durch Zugabe von Wasser unterstützt wird.
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Wassermenge das 0.3-fache bis 5.0-fache der Gewichtsmenge des eingesetzten Ethylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats beträgt.
- 15 6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das damit erhaltene Pulver in Wasser resuspendiert wird, gegebenenfalls durch Destillation oder Strippen Lösungsmittelreste entfernt werden, und das pulverförmige Produkt durch Filtration isoliert wird.
- 20 7. Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate erhältlich mit einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, mit einem Ethylenanteil im Mischpolymerisat von 5 bis 75 Mol-%.
- 25 8. Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate gemäß Anspruch 7 mit einer Korngröße, bestimmt als mittlerer Volumendurchmesser D_v , von 20 bis 2000 μm .
- 30 9. Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate gemäß Anspruch 7 oder 8 mit einer komplexen Schmelzviskosität von 0.5 bis 100000 Pas (bei 180°C ; oszillierende Messung bei 1 Hz mit Platte/Platte-Meßsystem).
- 35 10. Verwendung der Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate gemäß Anspruch 7 bis 9 zur Herstellung von Folien, Filmen und Laminaten.

11. Verwendung der Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate gemäß Anspruch 7 bis 9 zur Herstellung von Formkörpern.
- 5 12. Verwendung der Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate gemäß Anspruch 7 bis 9 als Beschichtungsmittel.
13. Verwendung der Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate gemäß Anspruch 7 bis 9 als Additiv für Pulverlacke.
- 10 14. Verwendung der Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate gemäß Anspruch 7 bis 9 als Klebemittel.
- 15 15. Verwendung der Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate gemäß Anspruch 7 bis 9 als Bindemittel in Baumaterialien.

Zusammenfassung:**Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten**

5

10

15

20

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten durch radikalische Polymerisation von Ethylen und einem oder mehreren Vinylestern, und gegebenenfalls weiteren damit copolymerisierbaren Monomeren, anschließende Verseifung der damit erhaltenen Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisate zu Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten, dadurch gekennzeichnet, dass das Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat nach der Verseifung aus der alkoholischen Lösung mittels Abkühlung mit einem Temperatur-Gradienten, und gegebenenfalls Zugabe von Wasser, ausgefällt wird, wobei bei Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten, welche sich von niedermolekularen Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisaten mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w von 2000 bis 100000 g/mol ableiten, der Temperaturgradient $-0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ beträgt, und bei Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten, welche sich von hochmolekularen Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisaten mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w von > 100000 g/mol ableiten, der Temperaturgradient $-0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis $-1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ beträgt.

25